

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : D06P 1/22, 5/20	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/23114 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Oktober 1994 (13.10.94)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00873 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. März 1994 (21.03.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 10 122.4 30. März 1993 (30.03.93) DE P 43 15 873.0 12. Mai 1993 (12.05.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AK- TIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHNITZER, Georg [DE/DE]; Herxheimer Strasse 13a, D-67273 Weisenheim (DE). SUETSCH, Franz [DE/DE]; Hauptstrasse 159, D-67127 Roedersheim-Gronau (DE). SCHMITT, Michael [DE/DE]; Bachweg 9a, D-67549 Worms (DE). KROMM, Erich [DE/DE]; Schillerstrasse 45, D-67256 Weisenheim (DE). SCHLUETER, Harald [DE/DE]; Karl-Gayer-Strasse 14, D-67273 Weisenheim (DE). KRUEGER, Rudolf [DE/DE]; Südtiroler Ring 5, D-67273 Weisenheim (DE). WEIPER-IDELMANN, Andreas [DE/DE]; Meerlachstrasse 11, D-68163 Mannheim (DE).	(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AU, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, KZ, NO, NZ, PL, RU, UA, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: METHOD OF DYEING CELLULOSE-CONTAINING TEXTILE MATERIAL WITH HYDROGENATED INDIGO (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM FÄRBEN VON CELLULOSEHALTIGEM TEXTILMATERIAL MIT HYDRIERTEM INDIGO (57) Abstract Described is the dyeing of cellulose-containing textile material with indigo, using an aqueous solution of leuco-indigo prepared by catalytic hydrogenation and converting the leuco-indigo, after absorption on the textile material, back to the pigment form in the usual way by atmospheric oxidation. (57) Zusammenfassung Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Indigo, indem man hierfür eine wäßrige Lösung von durch katalytische Hydrierung hergestelltem Leukoindigo verwendet und diesen nach dem Aufziehen auf das Textilmaterial in üblicher Weise durch Luftoxidation wieder in die Pigmentform überführt.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit hydriertem Indigo

5 Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Indigo.

- 10 Indigo stellt einen seit langer Zeit bekannten Küpenfarbstoff dar, der zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial, insbesondere von Baumwoll-Kettgarnen für Blue-denim-Artikel eingesetzt wird.
- 15 Zum Färben muß der wasserunlösliche Indigo zunächst durch Reduktion (Verküpen) in die wasserlösliche Leukoform überführt werden, die dann nach dem Aufziehen auf das zu färbende Material wieder zum Pigment oxidiert wird.
- 20 Bei den üblichen Färbeverfahren wird Indigo in einem dem Färbebad vorgelagerten Behälter in alkalischem Medium durch Zugabe von anorganischen Reduktionsmitteln wie Natriumdithionit und Thioharnstoffdioxid oder auch organischen Reduktionsmitteln wie Hydroxyacetone verküpt. Zusätzliche maschinenabhängige Anteile Reduktionsmittel werden während des Färbens verbraucht, da ein Teil des Leukoindigos durch den Luftkontakt in den Luftgängen und an der Färbebadoberfläche oxidiert wird und wieder verküpt werden muß, weshalb auch dem Färbebad Reduktionsmittel zugesetzt wird (bis zu 70 % des Gesamtbedarfs).
- 30 Nachteilig bei der Verküpfung des Indigos mit den genannten Reduktionsmitteln ist die hohe Belastung des Färbeabwassers durch Sulfat (etwa 3500 bis 5000 mg/l, gemessen im Abwasser einer Indigofärberei) im Fall von Natriumdithionit bzw. durch Sauerstoff verbrauchende Substanzen (CSB-Werte von ca. 8000 mg/l, gemessen im Abwasser einer Indigofärberei) im Fall von Hydroxyacetone. Zusätzlich erfordert die Reduktion z.B. mit Natriumdithionit einen hohen Alkalizusatz.
- 35 Weiterhin sind auch feste bis pastenartige Präparationen von Leukoindigo bekannt, die neben Alkali insbesondere von Zuckern abgeleitete Polyhydroxyverbindungen, insbesondere Melasse, als Stabilisatoren enthalten, die eine Oxidation zum Indigo verhindern sollen. Wenn diese Präparationen zum Färben eingesetzt werden,
- 45 kann der Sulfatgehalt des Färbeabwassers zwar wirkungsvoll gesenkt werden, jedoch resultiert eine hohe Belastung des Abwassers durch gelöste organische Hydroxyverbindungen, gemessen als TOC

(Total Organic Carbon), CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf) oder BSB (Biologischer Sauerstoffbedarf); beispielsweise ergibt sich bei einer 60 gew.-%igen Leukoindigopräparation mit 25 Gew.-% Melasse ein CSB-Wert von etwa 8000 mg/l. Außerdem vermindert Melasse die Reduktionswirkung des dem Färbebad zugesetzten Reduktionsmittels (vor allem von Natriumdithionit und Thioharnstoffdioxid) und stört die Einstellung des für das Färben optimalen pH-Wertes, so daß auf diese Weise nicht zufriedenstellende Ergebnisse, u.a. verwaschenes Warenbild und mangelnde Brillanz der Färbung, erhalten werden.

Schließlich ist aus der WO 90/15182 auch ein Färbeverfahren bekannt, bei dem Indigo dem Färbebad in oxidierte Form zugesetzt und im Färbebad elektrochemisch reduziert wird, wobei sog. Mediatoren verwendet werden. Bei den Mediatoren handelt es sich um reversible Redoxsysteme, die den Farbstoff reduzieren, dabei oxidiert werden, an der Kathode wieder reduziert werden und erneut zur Farbstoffreduktion zur Verfügung stehen. Um jedoch die gesamte zum Färben notwendige Indigomenge zu reduzieren, sind enorme Ladungsmengen und große Elektrodenoberflächen erforderlich. Zudem müssen der Färbelösung größere Mengen Leitsalz zugesetzt werden (etwa 1,5 g/l NaOH, 30 g/l Na₂SO₄), um eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten und damit die Widerstandsverluste und auch die Elektrodenoberflächen möglichst klein zu halten. Das führt wiederum zu einer unerwünschten Sulfatbelastung des Färbeabwassers.

Der Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, das Färben mit Indigo ohne die genannten Nachteile und in ökologisch vorteilhafter Weise zu ermöglichen.

Demgemäß wurde ein Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Indigo gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man hierfür eine wäßrige Lösung von durch katalytische Hydrierung hergestelltem Leukoindigo verwendet und diesen nach dem Aufziehen auf das Textilmaterial in üblicher Weise durch Luftoxidation wieder in die Pigmentform überführt.

Beim erfindungsgemäßen Färbeverfahren werden vorteilhaft wäßrige Leukoindigolösungen eingesetzt, wie sie bei der katalytischen Hydrierung von Indigo anfallen. Überraschend ist, daß diese Lösungen im Gegensatz zu alkalischen Lösungen von Indoxyl, der letzten Vorstufe bei der Indigosynthese, unter Luftausschluß stabil sind.

Die Leukoindigolösungen enthalten in der Regel 10 bis 35, bevorzugt 10 bis 25 und besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% Leukoindigo.

- 5 Der Alkaligehalt, insbesondere der Natriumhydroxidgehalt, beträgt im allgemeinen 2 bis 10, bevorzugt 4 bis 5 Gew.-%. Ist für die Färbung ein höherer Alkaligehalt erwünscht, so kann dieser durch weitere Alkalizugabe zu der Leukoindigolösung oder zum Färbebad problemlos eingestellt werden.

10

Die Löslichkeit des Leukoindigos in diesen Lösungen ist deutlich höher als in den sog. Stammküpen oder Nachsatzküpen beim herkömmlichen Färben mit Indigo, die auf umständliche Weise durch Mischen von Wasser, pulverförmigem Indigo, Natronlauge und Natriumdithionit angesetzt werden, und liegt in der Regel bei > 200 g/l im Vergleich zu 80 bis 100 g/l in einer Stammküpe. Damit verringert sich das Dosiervolumen, und das Überlaufen von Färbebädern kann vermieden werden.

- 15 20 Die Herstellung der Leukoindigolösungen durch katalytische Hydrierung von Indigo kann in allgemein bekannter Weise erfolgen, insbesondere durch Reduktion eines alkalischen Indigoteigs (üblicherweise 10 bis 35 Gew.-% Indigo, 2 bis 10 Gew.-% Natriumhydroxid) unter Verwendung von Raney-Nickel als Katalysator bei einem Wasserstoffdruck von im allgemeinen 2 bis 4 bar und einer Temperatur von in der Regel 60 bis 90°C.

- Nach anschließendem Klären wird die erhaltene Leukoindigolösung zweckmäßigerweise unter Luftausschluß und unter Inertgas, vorzugsweise unter einem Stickstoff-Druck von etwa 0,1 bar, in Tanks abgefüllt. Um die Gefahr der Oxidation durch ungewollt hinzutretende Luft zu verringern, können zusätzlich etwa 0,05 bis 0,2 Gew.-% eines Reduktionsmittels und/oder einer Sauerstoff absorbierenden Substanz zugesetzt werden. Als Reduktionsmittel eignen sich hierfür z.B. Natriumdithionit, Thioharnstoffdioxid, Sulfin-
35 säurederivate sowie organische Reduktionsmittel entsprechend den älteren, nicht vorveröffentlichten Patentanmeldungen DE-A- 42 08 757 und 42 30 870.

- 40 Selbstverständlich kann man den Indigo auch auf andere Weise als durch katalytische Hydrierung zum Leukoindigo reduzieren. Zum Beispiel seien Carbonylferrate, wie sie in der DE-A-41 08 240 beschrieben sind, als ebenfalls geeignete Reduktionsmittel genannt.

45

Das Färben selbst kann in für das Färben mit Indigo üblicher Weise vorgenommen werden, wobei vorzugsweise kontinuierlich gearbeitet wird.

- 5 Das Ansetzen der Stammküpe entfällt jedoch, stattdessen muß nur die Leukoindigolösung dem Färbebad zudosiert werden. Lediglich während des Färbevorgangs besteht wie beim herkömmlichen Verfahren ein geringer Bedarf an zusätzlichem Reduktionsmittel (z.B. Natriumdithionit), um den durch Luftkontakt in den Luftgängen und
- 10 an der Oberfläche des Färbebads entstehenden Indigo wieder zu reduzieren. Die hierfür erforderliche Menge an Hydrosulfit entspricht jedoch nur einem Drittel bis der Hälfte der bei herkömmlicher Arbeitsweise benötigten Menge.

- 15 Nach Abquetschen und Luftoxidation kann die Färbung dann wie üblich durch Waschen und Trocknen fertiggestellt werden.

- Bei einer besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens wird der während des Färbens durch Luftkontakt in den
- 20 Luftgängen und an der Färbebadoberfläche oxidierte Anteil an Leukoindigo durch elektrochemische Reduktion in Gegenwart eines Mediatorsystems wieder in die reduzierte Form zurückgeführt.

- Die Elektroden können dabei aus den gängigen Materialien wie
- 25 Edelstahl, Titan, Blei bestehen, bevorzugt ist beispielsweise Kupfer.

- Das Elektrodenpotential wird so hoch eingestellt, daß die Entwicklung von Wasserstoff an der Kathode vermieden wird, die Rege-
- 30 neration des Mediatorsystems aber gewährleistet wird, wobei die Elektronentransferüberspannungen zu berücksichtigen sind.

- Als Mediatoren eignen sich reversible anorganische und organische Redoxsysteme, deren Redoxpotential kathodischer als das für die
- 35 Reduktion von Indigo notwendige Potential von ca. -600 mV liegt.

- Das Arbeitspotential kann vorteilhaft über eine Referenzelektrode kontrolliert und eingestellt werden. Bei der Verwendung von Kupferelektroden ist es nach oben auf ca. 1,1 V begrenzt. Üblicher-
- 40 weise wird man daher bei einem Potential von 600 bis 1100 mV arbeiten.

- Beispiele für geeignete organische Mediatoren sind chinoide Verbindungen wie Anthrachinonsulfonsäuren und Hydroxyanthrachi-
- 45 none. In der Regel werden Konzentrationen von $0,5 \cdot 10^{-3}$ bis $3 \cdot 10^{-3}$,

bevorzugt um $1,5 \cdot 10^{-3}$ mol organischer Mediator/l Färbebad verwendet.

Beispiele für geeignete anorganische Mediatoren sind Übergangsmetallkomplexsalze. Bevorzugt ist hier ein System aus Eisen (II/III)/Triethanolamin/Natronlauge im ungefähren Gewichtsverhältnis von 1 : 8 : 16 mit einem Potential bis etwa -980 mV. Übliche Konzentrationen liegen bei 0,2 bis 2, bevorzugt 0,4 bis 0,8 g FeSO_4 /l Färbebad.

10

Bei dieser Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist besonders vorteilhaft, daß aufgrund der guten elektrischen Leitfähigkeit der Färbeflotte beim Einsatz der durch Hydrierung erhaltenen Leukoindigolösung auf umweltbelastende Zusätze von

15 Leitsalzen wie Natriumsulfat verzichtet werden kann. Es werden weiterhin lediglich geringe Mengen an Natronlauge benötigt, um den zum Färben optimalen pH-Wert einzustellen.

Zum Vergleich seien die elektrischen Leitfähigkeiten eines in der
20 WO 90/15182 beschriebenen Färbesystems (V) aus

	1,4 g/l NaOH	
a) 30	g/l Na_2SO_4	b) 0 g/l Na_2SO_4
	4 g/l Triethanolamin	
25	0,5 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
	2 g/l Brillantindigo	

und erfindungsgemäßer Färbesysteme (Ia bis f)

30	1,4 g/l NaOH
	4 g/l Triethanolamin
	0,5 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
	x g/l Leukoindigo-Natriumsalz

35 in der folgenden Tabelle gegenüberstellt.

40

45

	Färbesystem	x g/l Leukoindigo-Na-Salz	Leitfähigkeit [mScm ⁻¹]
5	Ia	3,9	10,0
	Ib	7,7	11,7
	Ic	11,3	13,2
	Id	14,8	14,7
	Ie	21,4	17,5
10	If	33,3	23,8
	Va	-	37,5
	Vb	-	8,0

- 15 Auch ohne den Einsatz von Natriumsulfat als Leitsalz ergeben sich in den erfindungsgemäßen Färbesystemen insbesondere bei den bevorzugten Leukoindigogehalten von 7 bis 35 g/l (besonders bevorzugt sind 8 bis 15 g/l) ausreichende Leitfähigkeiten von > 11 mScm⁻¹.

20

Um bei einem Vergleichsfärbesystem der WO 90/15182 ohne Zusatz von Natriumsulfat dieselbe Ladungsmenge umzusetzen, wäre eine bis zu dreifach höhere Spannung bzw. Elektrodenoberfläche bei verminderter Stromdichte erforderlich. Die Folge wäre ein bis zu drei-

- 25 fach höherer Energieverbrauch.

Aufgrund der Verwendung des vorreduzierten Indigos muß nur der durch Luftkontakt während des Färbens entstehende Anteil an oxidiertem Leukoindigo wieder reduziert werden. Da das Ausmaß an

30 Luftkontakt durch die verwendete Färbearanlage bestimmt wird, sind Maschinentypen, bei denen kleine Färbebadoberflächen, eine geringe Anzahl von Quetschwerken und kurze Luftwege vorliegen, bevorzugt.

- 35 Besonders bevorzugt sind die Breitfärbearanlagen (Slasher), bei denen eine Garnschar von ca. 4000 Fäden (Nm 12) gleichmäßig über die Arbeitsbreite verteilt ist.

- Unter diesen ist insbesondere eine Loopdye®-Anlage (Fa. Looptex, Lugano, CH) zu nennen, bei der nur ein Färbetrog mit zudem geringem Badvolumen und nur ein Quetschwerk verwendet werden.
- 40

- Bei der Verwendung einer Loopdye-Anlage ist zur Reduktion des durch Luftkontakt entstehenden Indigos üblicherweise eine Nachsatzmenge von 40 g 90 %igem Natriumdithionit pro min (Garndurchsatz 13 kg/min, Indigoeinsatz 2 %) erforderlich, bei Verwendung
- 45

einer Slasher-Anlage mit üblichem Badvolumen werden ca. 80 g 90 %iges Natriumdithionit/min benötigt.

Nach Umrechnung in elektrochemische Äquivalente ist beim Einsatz
5 von vorreduziertem Indigo im Fall der Loopdye-Anlage ein Strom von insgesamt 821 A und im Fall der Slasher-Anlage von insgesamt 1334 A erforderlich. Wird hingegen nicht vorreduzierter Indigo eingesetzt, so werden auch bei Verwendung einer Loopdye-Anlage 5130 A zum Färben benötigt.

10

Zweckmäßigerweise geht man bei dieser Ausführungsform des
erfindungsgemäßen Färbeverfahrens so vor, daß man die Färbeflotte
durch eine Durchflußelektrolysezelle, die aus mehreren Teilzellen
bestehen kann, deren Kathoden- und Anodenräume jeweils durch ein
15 Diaphragma getrennt sind und deren Elektroden monopolar oder in Reihe geschaltet werden können. Die Fläche der Elektroden ist dabei so zu bemessen, daß bei maximaler Stromdichte und einem Arbeitspotential unterhalb des H_2 -Entwicklungspotentials genügend elektrochemische Reduktionsäquivalente zur Regenerierung des Leu-
20 koindigos zur Verfügung stehen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens werden brillante, dem herkömmlichen Färben mit Indigo vergleichbare Färbungen in einer die Umwelt deutlich geringer belastenden Weise erhalten.
25 Durch die Verringerung des Bedarfs an Natriumdithionit ergibt sich eine niedrige Sulfatbelastung des Abwassers von ca. 1500 mg/l und ein dementsprechend verringerter Verbrauch an Natriumhydroxid. Eine Abwasserbelastung durch oxidierbare organische Substanzen wie bei der Verwendung von durch Melasse stabilisierten Leukoindigopräparationen entfällt. Ein weiterer verfahrenstechnischer Vorteil besteht in einer höheren Flexibilität in der Produktion, da im Gegensatz zur Verwendung von unverküptem Indigo keine auf den jeweiligen Artikel und die zu färbende Menge abgestimmte Stammküpe hergestellt werden muß. Vielmehr können
30 gleichzeitig mehrere Färbeanlagen mit unterschiedlichen Produktionen aus einem Vorratstank mit Leukoindigolösung bedient werden.

Eine weitere Reduktion der Sulfatbelastung des Färbeabwassers
40 kann mit Hilfe der besonderen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Färbeverfahrens erreicht werden, bei der während des Färbens durch Luftkontakt reoxidierte Anteil des Leukoindigos nicht mit einem Reduktionsmittel wie Natriumdithionit, sondern elektrochemisch unter Verwendung eines Mediatorsystems reduziert
45 wird. Etwaige Abwasserbelastungen ergeben sich hier höchstens

durch das ohnehin nur in geringen Mengen eingesetzte Mediatorsystem.

Beispiele

5

Beispiel 1

Kontinuierliches Färben in einer Breitfärbeanlage

- | | | |
|----|-------------------|-----------------------------------|
| 10 | Garn: | Baumwollgarn |
| | Garnfeinheit: | Nm 12 (12 km/kg Garn) |
| | Anzahl der Fäden: | 4080 |
| | Geschwindigkeit: | 35 m/min |
| | Indigoeinsatz: | 2 % (bezogen auf das Garngewicht) |
| 15 | Garndurchsatz: | 11,7 kg/min |
| | Partiellänge: | 23 000 m |
| | Färbebadvolumen: | 1500 l |

- Das Färbebad (1500 l; 7 g/l Leukoindigo) wurde durch Mischen von
- 20 1200 l Wasser, 3 l Natronlauge 38° Bé, 3 kg Natriumdithionit (ca. 90 %ig) und 52,5 kg 20 gew.-%iger wäßriger Leukoindigolösung mit einem Natriumhydroxidgehalt von 4,8 Gew.-% angesetzt.

- Während des Färbens wurden Leukoindigolösung, Natronlauge und Hy-
- 25 drosulfit dem Verbrauch entsprechend nachdosiert.

Nach dem Färben wurde das Garn in der üblichen Weise gespült und weiterbehandelt.

- 30 Farbton, Echtheiten und Warenbild nach dem Waschen der konfektionierten Teile entsprachen dem Standard.

Bei einem Spülwasserverbrauch von 3000 l/h ergab sich im Abwasser eine Sulfatkonzentration von 1,5 g/l.

35

Vergleichsbeispiel 1 A

Die Färbung wurde analog Beispiel 1 unter Verwendung von pulverförmigem Indigo (99 gew.-%ig) durchgeführt.

40

Dabei wurden 1000 l Nachsatzküpe folgendermaßen angesetzt:

- 650 l Wasser, 1 kg eines handelsüblichen Dispergiermittels (in 10 l heißem Wasser gelöst), 68 kg Indigo und 100 l Natronlauge
- 45 38° Bé wurden unter Rühren gemischt. Nach Auffüllen mit Wasser auf 900 l wurden 67 kg Natriumdithionit (ca. 90 %ig) in 10 min zuge-

geben. Nach Auffüllen mit Wasser auf 1000 l wurde 3,5 h bei Raumtemperatur verküpt.

Das Färbebad wurde wie in Beispiel 1, jedoch unter Zusatz von 5 154 l der Nachsatzküpe angesetzt.

Es wurde eine gleichwertige Färbung erhalten, jedoch lag die Sulfatbelastung des Abwassers bei 5,2 g/l.

10 Vergleichsbeispiel 1 B

Die Färbung wurde analog Beispiel 1 unter Verwendung von einer durch Melasse stabilisierten 60 gew.-%igen Leukoindigopräparation (25 Gew.-% Melasse, 15 Gew.-% Natriumhydroxid) durchgeführt.

15

Das Färbebad (1500 l) wurde durch Mischen von 1200 l Wasser, 2 l Natronlauge 38° Bé, 3 kg Natriumdithionit (ca. 90 %ig) und 17,5 kg der Leukoindigopräparation angesetzt.

20 Für 1000 l Nachsatzküpe wurden 114 kg der Leukoindigopräparation und 72 l Natronlauge 38° Bé verwendet.

Das Redoxpotential im Färbebad lag bei -620 mV im Gegensatz zu -780 mV beim herkömmlichen Verfahren (Vergleichsbeispiel 1 A).

25

Es wurde kein dem Standard entsprechendes Färbeergebnis erhalten, nach dem Waschen der konfektionierten Teile ergab sich ein verwaschenes Warenbild.

30 Der CSB-Wert des Abwassers lag bei 8000 mg/l.

Beispiel 2

Kontinuierliches Färben in einer Kabelfärbeanlage

35

Garn:	Baumwollgarn
Garnfeinheit:	Nm 12 (12 km/kg Garn)
Anzahl der Fäden:	8160 (24 Kabel à 340 Fäden)
Geschwindigkeit:	25 m/min
40 Indigoeinsatz:	2 % (bezogen auf das Garngewicht)
Garndurchsatz:	17 kg/min
Partiellänge:	12 000 m
Färbebadvolumen:	24 000 l

45

10

Das Färbebad (24 000 l; 2 g/l Leuko-Indigo) wurde durch Mischen von 20 000 l Wasser, 36 l Natronlauge 38° Bé, 36 kg Natriumdithionit (ca. 90 %ig) und 240 kg der Leukoindigolösung aus Beispiel 1 angesetzt.

5

Während des Färbens wurden Leukoindigolösung, Natronlauge und Hydrosulfit dem Verbrauch entsprechend nachdosiert.

Nach dem Färben wurde das Garn in der üblichen Weise gespült und 10 weiterbehandelt.

Farbton, Echtheiten und Warenbild nach dem Waschen der konfektionierten Teile entsprachen dem Standard.

15 Bei einem Spülwasserverbrauch von 9000 l/h ergab sich im Abwasser eine Sulfatkonzentration von 1,6 g/l.

Vergleichsbeispiel 2 A

20 Die Färbung wurde analog Beispiel 2 unter Verwendung des pulverförmigen Indigos aus Beispiel 1 A durchgeführt.

Dabei wurden 2000 l Nachsatzküpe analog Beispiel 1A durch Einsatz von 2 kg eines handelsüblichen Dispergiermittels, 134 kg Indigo, 25 244 l Natronlauge 38° Bé und 180 kg Natriumdithionit (ca. 90 %ig) angesetzt.

Das Färbebad wurde wie in Beispiel 2, jedoch unter Zusatz von 716 l der Nachsatzküpe angesetzt.

30

Es wurde eine gleichwertige Färbung erhalten, jedoch lag die Sulfatbelastung des Abwassers bei 3,4 g/l.

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zum Färben von cellulosehaltigem Textilmaterial mit Indigo, dadurch gekennzeichnet, daß man hierfür eine wäßrige Lösung von durch katalytische Hydrierung hergestelltem Leukoindigo verwendet und diesen nach dem Aufziehen auf das Textilmaterial in üblicher Weise durch Luftoxidation wieder in die Pigmentform überführt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Leukoindigolösung 10 bis 35 Gew.-% Leukoindigo enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Leukoindigolösung 2 bis 10 Gew.-% Alkali enthält.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Leukoindigolösung 2 bis 10 Gew.-% Natriumhydroxid enthält.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man den während des Färbens durch Luftkontakt oxidierten Anteil des Leukoindigos in der Färbeflotte unter Verwendung eines Mediatorsystems elektrochemisch reduziert.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mediator Übergangsmetall enthaltende Komplexverbindungen einsetzt.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Mediator unter den Färbebedingungen weitgehend reversible organische Redoxsysteme einsetzt.

PATENT COOPERATION TREATY

WO 94/23114
PCT/EP94/00873

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU
of Intellectual Property

To:

24. OKT. 1994

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Date of mailing (day/month/year) 13 October 1994 (13.10.94)		
Applicant's or agent's file reference 0050/43974		IMPORTANT NOTICE
International application No. PCT/EP94/00873	International filing date 21 March 1994 (21.03.94)	
		Priority date 30 March 1993 (30.03.93)
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this Notice:

AU,BR,BY,CA,CN,CZ,EP,FI,HU,JP,KR,KZ,NO,NZ,PL,RU,UA,US

2. In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, each designated Office will accept the present Notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Offices.
3. Enclosed with this Notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 13 October 1994 (13.10.94) under No. WO 94/23114

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination.

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and Volume II of the PCT Applicant's Guide.

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer: J. Zahra</p> <p>Telephone No.: (41-22) 730.91.11</p>
--	---

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 5 D06P1/22 D06P5/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 5 D06P

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO,A,90 15182 (VEREIN ZUR FÖRDER. DER FORSCH. UND ENTWICKL. IN DER TEXTILWIRTSCHAFT) 13. Dezember 1990 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument	1-4
Y	---	5-7
Y	FR,A,2 265 901 (BOMBAY TEXTILE RESEARCH ASSOCIATION) 24. Oktober 1975 siehe Seite 2, Zeile 5 - Zeile 19 siehe Seite 4, Zeile 36 - Zeile 38 --- -/--	5-7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8. Juni 1994

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17. 06. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Delzant, J-F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	M. PETER & H. K. ROUETTE 'Grundlagen der Textilveredlung' 1989 , DEUTSCHER FACHVERLAG , FRANKFURT AM MAIN, DE siehe Seite 500-2, Absatz 7.222113 siehe im besonderen Seite 501 rechte Spalte ---	1
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8618, Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A35, AN 86-117848 & SU,A,1 183 585 (TADZ UNIV) 7. Oktober 1985 siehe Zusammenfassung -----	

INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00873

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO-A-9015182	13-12-90	AT-A- 132989	15-03-94
		EP-A- 0426832	15-05-91
		US-A- 5244549	14-09-93
FR-A-2265901	24-10-75	US-A- 3953307	27-04-76

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT
D-67056 Ludwigshafen
ALLEMAGNE

Date of mailing:

28 April 1994 (28.04.94)

Applicant's or agent's file reference:

0050/43974

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.:

PCT/EP94/00873

International filing date:

21 March 1994 (21.03.94)

Priority date:

30 March 1993 (30.03.93)

Applicant:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

The applicant is hereby notified of the date of receipt by the International Bureau of the priority document(s) relating to the following application(s):

Priority application No.:Priority date:Priority country:Date of receipt of priority document:

P 43 10 122.4 ✓

30 Mar 1993 (30.03.93) ✓

DE

28 Apr 1994 (28.04.94)

P 43 15 873.0 ✓

12 May 1993 (12.05.93) ✓

DE

28 Apr 1994 (28.04.94)

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorised officer:

P. Steffenberg

Telephone No.: (41-22) 730.91.11

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
DOCUMENT TRANSMITTED

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Washington D.C. 20231
United States of America

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

28 September 1995 (28.09.95)

International application No.

PCT/EP94/00873

International filing date (day/month/year)

21 March 1994 (21.03.94)

Applicant

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

_____ copy of the English translation of the international preliminary examination report (Article 36(3)(a))

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

C. Carrié

Telephone No.: (41-22) 730.91.11

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION CONCERNING
DOCUMENT TRANSMITTED

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

United States Patent and Trademark
Office
(Box PCT)
Washington D.C. 20231
United States of America

in its capacity as elected Office

Date of mailing:

06 April 1995 (06.04.95)

International application No.:

PCT/EP94/00873

International filing date:

21 March 1994 (21.03.94)

Applicant:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al

The International Bureau transmits herewith the following documents and number thereof:

_____ copy of the international preliminary examination report and annexes (Article 36(3)(a))

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorised officer:

P. Asseeff

Telephone No.: (41-22) 730.91.11

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

19

PCT

03 APR 1995

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0050/43974	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 94/ 00873	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 21/03/1994	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 30/03/1993
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK D06P1/22		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1. Der internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.


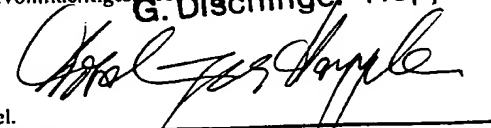
2. Dieser **BERICHT** umfaßt insgesamt 4 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☐ Außerdem liegen dem Bericht **ANLAGEN** bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geänderte wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT)

Diese Anlagen umfassen insgesamt _____ Blätter.

3. Dieser Bericht enthält Angaben und die entsprechenden Seiten zu folgenden Punkten:

- I ☒ Grundlage des Berichts
- II ☐ Priorität
- III ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V ☒ Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 27/06/1994	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 09.03.95
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+49-89) 2399-4465	Bevollmächtigter, Bediensteter G. Dischinger-Höppler  Tel.

I. Basis of the report

1. This report has been drawn up on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

☐ the international application as originally filed.

☒ the description, pages 1, 2, 4-10 _____, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages 3 _____, filed with the letter of 14.02.95,
pages _____, filed with the letter of _____,

☒ the claims, Nos. 1-7 _____, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____,
Nos. _____, filed with the letter of _____,

☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

☐ the description, pages _____.
☐ the claims, Nos. _____.
☐ the drawings, sheets/fig _____.

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed (Rule 70.2(c)):

4. Additional observations, if necessary:

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. STATEMENT

Novelty (N)	Claims 1-7 _____	YES
	Claims _____	NO
Inventive Step (IS)	Claims 1-7 _____	YES
	Claims _____	NO
Industrial Applicability (IA)	Claims 1-7 _____	YES
	Claims _____	NO

2. CITATIONS AND EXPLANATIONS

Das beanspruchte Verfahren ist durch den verfügbaren Stand der Technik weder vorbekannt noch nahegelegt:

Der Anmeldung liegt subjektiv die Aufgabe zugrunde, das Färben mit Indigo ökologisch vorteilhafter zu gestalten (Seite 2, Zeilen 28-30). Zur Lösung dieser Aufgabe wird zum Färben eine durch katalytische Hydrierung hergestellte Leukoindigolösung (vorreduzierte Indigolösung) eingesetzt.

Diese Aufgabe ist im Stand der Technik zwar mehrfach gelöst (DE-A-4 108 240 und WO-A-90/15182), aber mit anderen Mitteln, wobei in jedem Fall die Reduktion des Indigo bzw. indigoiden Farbstoffs erst im Färbebad vorgenommen wird. Gemäß DE-A wird der Küpenfarbstoff mit Carbonylferraten reduziert, wodurch Eisensalze ins Abwasser gelangen. Ausserdem neigen die Carbonylferrate zur Freisetzung von Kohlenmonoxid. Gemäß WO-A erfolgt die Reduktion elektrochemisch, wozu abgesehen von einem

großen apparativen Aufwand erhebliche Mengen an Natriumsulfat als Leitsalz erforderlich sind. Hieraus resultiert eine unerwünschte Sulfatbelastung im Abwasser.

Im Gegensatz zu diesem Stand der Technik wird beim Anmeldungsgegenstand eine durch katalytische Hydrierung vorreduzierte Indigolösung (Leukoindigolösung) eingesetzt. Hierdurch werden die im Stand der Technik anfallenden Abfallstoffe vermieden.

Objektiv wird gegenüber dem Stand der Technik daher eine weitere Verbesserung in ökologischer Hinsicht erzielt.

Daß dies durch den Einsatz einer vorreduzierten Indigolösung zu erreichen ist, war aus dem verfügbaren Stand der Technik nicht herzuleiten, da offensichtlich die Stabilität solcher Leukoindigolösungen nicht erkannt wurde.

Der Gegenstand der Ansprüche 1-7 erfüllt daher die Erfordernisse der Artikel 33(2) und 33(3) PCT.

Die gewerbliche Anwendbarkeit ist offensichtlich.

Die Leukoindigolösungen enthalten in der Regel 10 bis 35, bevorzugt 10 bis 25 und besonders bevorzugt 15 bis 20 Gew.-% Leukoindigo.

5

Der Alkaligehalt, insbesondere der Natriumhydroxidgehalt, beträgt im allgemeinen 2 bis 10, bevorzugt 4 bis 5 Gew.-%. Ist für die Färbung ein höherer Alkaligehalt erwünscht, so kann dieser durch weitere Alkalizugabe zu der Leukoindigolösung oder zum Färbebad

10 problemlos eingestellt werden.

Die Löslichkeit des Leukoindigos in diesen Lösungen ist deutlich höher als in den sog. Stammküpen oder Nachsatzküpen beim herkömmlichen Färben mit Indigo, die auf umständliche Weise durch Mischen von Wasser, pulverförmigem Indigo, Natronlauge und Natriumdithionit angesetzt werden, und liegt in der Regel bei > 200 g/l im Vergleich zu 80 bis 100 g/l in einer Stammküpe. Damit verringert sich das Dosiervolumen, und das Überlaufen von Färbebädern kann vermieden werden.

20

Die Herstellung der Leukoindigolösungen durch katalytische Hydrierung von Indigo kann in allgemein bekannter Weise erfolgen, insbesondere durch Reduktion eines alkalischen Indigoteigs (üblicherweise 10 bis 35 Gew.-% Indigo, 2 bis 10 Gew.-% Natriumhydroxid) unter Verwendung von Raney-Nickel als Katalysator bei einem Wasserstoffdruck von im allgemeinen 2 bis 4 bar und einer Temperatur von in der Regel 60 bis 90°C.

25

Nach anschließendem Klären wird die erhaltene Leukoindigolösung zweckmäßigerweise unter Luftausschluß und unter Inertgas, vorzugsweise unter einem Stickstoff-Druck von etwa 0,1 bar, in Tanks abgefüllt. Um die Gefahr der Oxidation durch ungewollt hinzutretende Luft zu verringern, können zusätzlich etwa 0,05 bis 0,2 Gew.-% eines Reduktionsmittels und/oder einer Sauerstoff absorbierenden Substanz zugesetzt werden. Als Reduktionsmittel eignen sich hierfür z.B. Natriumdithionit, Thioharnstoffdioxid, Sulfinsäurederivate sowie organische Reduktionsmittel entsprechend den älteren, nicht vorveröffentlichten Patentanmeldungen DE-A- 42 08 757 und 42 30 870.

40

GEÄNDERTES BLATT

45

TRANSLATION PATENT COOPERATION TREATY

9

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 0050/43974	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP 94/00873	International filing date (day/month/year) 21/03/1994	Priority date (day/month/year) 30/03/1993
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC D06P1/22		
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al.		

1.	This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2.	This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets.
	<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings amended during international preliminary examination and/or containing rectifications made before this Authority. These annexes consist of a total of <u>1</u> sheets.
3.	This report contains indications relating to the following items: <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of the invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 27/06/1994	Date of completion of this report 09.03.95
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 94/00873

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. STATEMENT**

Novelty (N)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO
Inventive Step (IS)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO
Industrial Applicability (IA)	Claims	1 - 7	YES
	Claims		NO

2. CITATIONS AND EXPLANATIONS

The claimed method is neither known from nor suggested by the available prior art:

The application explicitly addresses the problem of devising an ecologically more advantageous indigo dyeing method (page 2, lines 28-30). To solve this problem the dyeing uses a leuco-indigo solution (prerduced indigo solution) produced by catalytic hydration.

This problem has been solved many times in the prior art (DE-A-4 108 240 and WO-A-90/15182) but using other means, with the reduction of the indigo or indigoid dye first being carried out in the dye bath in each case. According to the DE document the vat dye is reduced with carbonyl ferrates, with the iron salts going into the waste water. Further, the carbonyl ferrates tend to release carbonmonoxide. According to the WO document the reduction is done electrochemically, which demands, apart from a large outlay for apparatus, considerable amounts of sodium sulfate as conducting salt. This results in an undesirable sulfate load in the waste water.

Contrary to this prior art, the subject of the application involves the use of an indigo solution (leuco-indigo solution) that is prerduced by catalytic hydration. This avoids the incidence of waste materials as in the prior

International application No.
PCT/EP94/00873

1. This report has been drawn on the basis of (Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.):

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1, 2, 4-10, as originally filed,
pages _____, filed with the demand,
pages 3, filed with the letter of 14.02.95.
pages _____, filed with the letter of _____
- ☒ the claims, Nos. 1-7, as originally filed,
Nos. _____, as amended under Article 19,
Nos. _____, filed with the demand,
Nos. _____, filed with the letter of _____
Nos. _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
sheets/fig _____, filed with the demand,
sheets/fig _____, filed with the letter of _____
sheets/fig _____, filed with the letter of _____

☐ the description, pages _____

☐ the claims, Nos. _____

☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

Form PCT/IPEA/409 (Box I) (January 1994)

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 94/00873

art.

Objectively, then, a further improvement over the prior art has been achieved from an ecological standpoint.

That this could be done by using a prereduced indigo solution was not evident from the available prior art, since the stability of such leuco-indigo solutions had clearly not been recognized.

The subject of claims 1-7 therefore meets the requirements of PCT Article 33(2) and (3).

Industrial applicability is obvious.